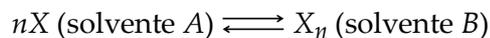


Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 1

Alcune molecole possono dare luogo a specie associate, quando si trovano in determinati solventi, secondo il generico equilibrio:



a) In un esperimento, si introduce una certa quantità di acido acetico in una miscela di acqua e benzene e si agita. Si trova che la concentrazione dell'acido acetico in acqua è 4.15 g/L e in benzene 0.76 g/L.

b) Si ripete l'esperimento con una diversa quantità di acido acetico e si trova che la concentrazione in acqua è 7.82 g/L e in benzene 2.68 g/L.

Si calcoli la costante di equilibrio e si determini la formula molecolare del soluto in benzene.

Soluzione:

Per l'equilibrio



se assumiamo

$$n=2$$

la costante vale $K = C_{(\text{benzene})} / C_{(\text{acqua})}^2$

Le concentrazioni misurate nei due esperimenti portano allo stesso valore di K secondo tale equazione:

(a) $K = 0.044$

(b) $K = 0.044$

quindi il valore corretto di n è proprio **2**.

NB. In questo caso le concentrazioni sono state espresse in g/L, ma si ottiene lo stesso risultato utilizzando le concentrazioni in mol/L

Il candidato svolga quanti piu possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 2

10.0 g di fosforo elementare reagiscono esattamente con 10.85 dm³ di cloro elementare (volume alle condizioni standard) dando un composto puro. Trovare la formula del composto.

Soluzione:

Formula generale P_xCl_y

$$\text{moli di P} = n_{\text{P}} = 10.0 \text{ g} / 30.97 \text{ g/mol} = 0.32$$

$$\text{moli di Cl}_2 = 10.85 \text{ dm}^3 / 22.4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 0.48$$

$$\text{moli di Cl} = n_{\text{Cl}} = 2 \times 0.48 = 0.96$$

$$x/y = n_{\text{P}} / n_{\text{Cl}} = 0.32/0.96 = 1/3$$

quindi: **PCl₃**

Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 3

Una sostanza contiene il 75.94% di carbonio, il 6.37% di idrogeno e il 17.69% di azoto. 1.315 g di questa sostanza sciolti in 20.0 g di acqua ($K_{cr} = 1.853 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$) ne fanno abbassare il punto di congelamento di 1.54 °C. Calcolare la formula molecolare della sostanza. Disegnare una possibile struttura.

Soluzione:

$$\text{C: } 75.94 / 12 = 6.33$$

$$\text{H: } 6.37 / 1.007 = 6.32$$

$$\text{N: } 17.69 / 14 = 1.26$$

Da cui si ottiene che il rapporto atomico è

$$\text{C:H:N} = 5:5:1$$

La massa molecolare minima è

$$\text{MW min} = 5 \times 12 + 5 \times 1 + 14 = 80$$

Abbassamento crioscopico:

$$\Delta T = 1.315 \text{ g} / \text{MW} \times 1.853 / 0.020 = 1.54$$

da cui si ricava che la massa molecolare è

$$\text{MW} = 1.315 \times 1.853 / (1.54 \times 0.020) = 79.08 = \text{ca. } 80$$

Quindi la formula molecolare è effettivamente



Che può corrispondere alla piridina:



Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 4

Una soluzione 0.140 M di un acido debole monoprotico ha un pH = 3.60. Calcolare di quanto va diluita la soluzione per avere un pH = 3.95.

Soluzione:

In queste condizioni la concentrazione di acido (C) è proporzionale al quadrato della concentrazione di H⁺, infatti:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{(C - [A^-])} \cong \frac{[H^+]^2}{C}$$

Passando da pH=3.6 a pH=3.95, [H⁺] passa da 0.000251 a 0.000112, di conseguenza [H⁺]² diminuisce di 5 volte.

Quindi la soluzione va diluita **5 volte**.

Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 5

Un carico di massa $m = m_{\text{carico}}$, legato ad un pallone che è stato gonfiato con gas He fino ad assumere un volume $V = V_{\text{He}}$, galleggia nell'aria (fluttua senza cadere né salire). Si consideri la massa del pallone vuoto come trascurabile, la pressione del gas nel pallone $P = P_{\text{atm}}$, la temperatura $T = T_{\text{amb}} = 25\text{ °C}$. Ripetendo l'esperimento con gas H_2 , si ottiene lo stesso effetto con un volume $V = V_{\text{H}}$.

Il valore di V_{H} sarà maggiore o minore di V_{He} ? Si calcoli approssimativamente il rapporto $V_{\text{H}}/V_{\text{He}}$. Sarebbe possibile ottenere il galleggiamento con un volume V_{me} di gas metano? In caso affermativo quanto varrebbe il rapporto $V_{\text{me}}/V_{\text{He}}$?

Soluzione:

Dal principio di Archimede si ricava:

che può essere espressa come

Per la legge dei gas vale

dove n è il numero di moli.

Da cui

dove M è la massa molare.

quindi

cioè

$$m_{\text{carico}} = m_{\text{aria}} - m_{\text{gas}}$$

$$m_{\text{carico}} = V\rho_{\text{aria}} - V\rho_{\text{gas}} = V(\rho_{\text{aria}} - \rho_{\text{gas}})$$

$$n/V = P/RT;$$

$$\rho = m/V = MP/RT$$

$$m_{\text{carico}} = \frac{VP}{RT}(M_{\text{aria}} - M_{\text{gas}})$$

$$V = \frac{RT}{P} \frac{m_{\text{carico}}}{(M_{\text{aria}} - M_{\text{gas}})}$$

Quindi V diminuisce al diminuire di M e, dato che $M_{\text{H}} = 2$ e $M_{\text{He}} = 4$, allora $V_{\text{H}} < V_{\text{He}}$.

Precisamente, assumendo $M_{\text{aria}} = (28 \times 78 + 32 \times 21)/99 = 28.8$ sulla base della composizione dell'aria (78% N_2 , 21% O_2),

$$\frac{V_{\text{H}}}{V_{\text{He}}} = \frac{M_{\text{aria}} - M_{\text{He}}}{M_{\text{aria}} - M_{\text{H}}} = \frac{28.8 - 4}{28.8 - 2} \cong \mathbf{0.92}$$

Cioè è sufficiente un volume leggermente inferiore.

Dato $M_{\text{me}} = 16 < M_{\text{aria}}$, anche con il metano si può ottenere il galleggiamento del carico. In questo caso vale

$$\frac{V_{\text{me}}}{V_{\text{He}}} = \frac{M_{\text{aria}} - M_{\text{He}}}{M_{\text{aria}} - M_{\text{me}}} = \frac{28.8 - 4}{28.8 - 16} \cong \mathbf{1.93}$$

Quindi è necessario un volume quasi doppio.

Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 6

Tubature in piombo per l'acqua potabile, diffuse in passato, ma tuttora presenti in molte città, possono dare problemi per la salute pubblica, a causa della tossicità di questo metallo. La sostituzione con nuove tubature in rame potrebbe essere un modo per limitare la contaminazione da piombo nell'acqua potabile. Tuttavia è stato dimostrato che se le tubature vengono sostituite parzialmente, collegando nuovi tratti in rame a vecchi tratti in piombo, la concentrazione di ioni piombo nell'acqua potabile aumenta anziché diminuire.

Sapresti proporre una possibile spiegazione per questo fenomeno?

Soluzione:

Una delle cause si basa sul fenomeno della corrosione galvanica. In generale, collegando parti metalliche in rame a parti metalliche in piombo in un ambiente umido, si viene a creare una cella galvanica di cui la parte in rame è il catodo, dove avvengono processi di riduzione, mentre la parte in piombo costituisce l'anodo, dove avviene l'ossidazione del piombo stesso, a cui si deve l'aumentato rilascio di ioni in soluzione.

Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 7

Il “reagente di biureto”, che consiste in CuSO_4 e tartrato di sodio e potassio disciolti in una soluzione al 3% di NaOH , si usa per determinare il contenuto di proteine in campioni biochimici.

Una bottiglia di plastica morbida, parzialmente riempita con il reagente di biureto e tappata, dopo un certo tempo inizia a contrarsi. Una simile contrazione si osserva anche per una bottiglia riempita parzialmente di olio per pompe da vuoto (una miscela di idrocarburi apolari).

(a) In uno dei due casi (biureto o olio) la contrazione è dovuta semplicemente alla solubilità dell'aria nel liquido. Spiega il fenomeno.

(b) Considera la composizione dell'aria: in quale dei due casi (biureto o olio) ti aspetti che si verifichi l'ipotesi (a)? Spiega perché è plausibile che l'aria sia sufficientemente solubile in uno dei liquidi e non nell'altro.

(c) Puoi citare una situazione biologica in cui un “trasportatore” solubile rimedia all'insolubilità dell'ossigeno?

(d) Nel caso in cui il fenomeno non è dovuto alla solubilità dell'aria, la contrazione si verifica a causa di una reazione tra aria e liquido. Proponi un semplice esperimento da effettuare in laboratorio, che riveli quale componente (o quali componenti) dell'aria reagiscono. Che gas useresti come controllo? Sarebbe consigliabile usare CO_2 ?

Soluzione:

(a) Quando una parte del gas si discioglie, il numero di moli nel gas diminuiscono, e di conseguenza diminuisce la pressione all'interno della bottiglia ($PV = nRT$). La pressione atmosferica all'esterno agisce quindi sulle pareti morbide della bottiglia causandone la contrazione.

(b) I principali componenti dell'aria (N_2 e O_2) sono entrambi apolari e quindi si disciolgono bene in un liquido apolare, come l'olio da pompa. Nessuno dei due gas è sufficientemente solubile in acqua da causare il fenomeno osservato.

(c) L'emoglobina rende possibile il trasporto di O_2 nel sangue, altrimenti impossibile a causa dell'insolubilità del gas in ambiente acquoso.

(d) Tre bottiglie di plastica vengono riempite parzialmente con reagente di biureto. In ciascuna si fa fluire uno specifico gas per alcuni minuti, in modo che sostituisca l'aria, e poi si tappa. Per una bottiglia si usa O_2 , per un'altra N_2 e per la terza un gas di controllo che deve essere inerte e insolubile in acqua. La bottiglia con il gas di controllo non si contrae, mentre il fenomeno si osserva con il gas che reagisce.

Il gas di controllo potrebbe essere un gas nobile, apolare e tipicamente inerte, meglio se di peso molecolare maggiore di O_2 (Ar e non He) per rendere più agevole il riempimento della bottiglia. L'uso di CO_2 non è consigliabile, data la sua solubilità in acqua.

Il candidato svolga quanti più possibile dei seguenti esercizi.

Esercizio 8

Dalle informazioni che seguono identificare la sostanza "A".

1) Quando 10.0g del solido A sono aggiunti ad acido solforico diluito, si forma una soluzione B, mentre un gas C si sviluppa dalla soluzione. Cioè:



2) 3.80 g di gas C si sviluppano dalla reazione precedente. Il gas viene raccolto a 25 °C e 0.955 atm e occupa un volume di 2.21 L.

3) Quando la soluzione B viene titolata con KMnO_4 , il colore violetto di MnO_4^- scompare e viene prodotto Mn^{2+} . La soluzione di KMnO_4 viene aggiunta fino al punto in cui il colore non scompare più, e in soluzione resta una leggera colorazione violetta. Occorrono 43.15 mL di soluzione 2.00 N di KMnO_4 per raggiungere questo punto.

4) Un eccesso di NH_3 (aq) viene aggiunto alla soluzione di titolazione, causando la formazione di un precipitato D, mentre Mn^{2+} resta in soluzione. La soluzione viene filtrata e il precipitato D viene disciolto in acido cloridrico diluito, formando una soluzione E.

5) H_2S gassoso viene gorgogliato nella soluzione, che viene poi basificata, ottenendo 8.98 g di un solido paramagnetico F. Le analisi indicano che F contiene solo due elementi, uno dei quali è zolfo, che costituisce il 46.3% in peso.

Soluzione:

a) Dall'equazione dei gas $PV=nRT$, si ricava che le moli di C sono 0.0863, quindi il suo peso molecolare è 44. Si può presumere quindi che $C = \text{CO}_2$ (e quindi A potrebbe essere un carbonato)

b) B viene ossidato con 0.0863 moli di elettroni

c) D precipita in ambiente basico e si ridiscioglie in acido, quindi potrebbe essere un idrossido (escludendo ad esempio gli idrossidi solubili del gruppo I e II).

d) F è un solfuro insolubile e paramagnetico di formula generica M_2S_n , composto da S^{2-} , la cui massa vale $8.98 \times 46.3\% = 4.16$ g, equivalenti a moli 0.130, e da un secondo ione M^{n+} , la cui massa vale $8.98 - 4.16 = 4.82$ g.

e) M^{n+} deve essere quindi un catione metallico insolubile in soluzione basica, che formi un solfuro insolubile e paramagnetico e che si ottenga per ossidazione di un catione a stato di ossidazione inferiore.

f) Il peso molecolare di M vale $\text{PM}_M = n \times 4.82 / (2 \times 0.130)$. Se ipotizziamo $n = 1$ oppure 2, allora sarebbe $\text{PM}_M = 18.5$ o 37, rispettivamente, che non corrispondono ad alcun metallo che soddisfi le condizioni del punto e). Per $n = 3$ si ottiene invece $\text{PM}_M = 55.5$, molto prossimo al PM di Fe.

g) Quindi $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{3+}$, che si è ottenuto ossidando con permanganato gli ioni Fe^{2+} (0.0863 moli) presenti nella soluzione B, e derivanti dalla dissoluzione in acido solforico della sostanza $A = \text{FeCO}_3$